

517. Victor Meyer und M. T. Lecco: Darstellung des Phenylhydrazins.

(Eingegangen am 21. December.)

Salzsaures Phenylhydrazin lässt sich mit grösster Leichtigkeit durch Einwirkung von Zinnchlorür und Salzsäure auf Diazobenzolchlorid darstellen:



Man kann durch diese Reaktion das salzsaure Phenylhydrazin direct als einen schneeweissen krystallinischen Niederschlag erhalten. Bei der Darstellung geht man vom Anilin aus. Es wurden genommen:

- 10 g Anilin,
- 200 g Salzsäure, conc.,
- 7.5 g Natriumnitrit gelöst in etwa 50 ccm Wasser und
- 45 g Zinnchlorür gelöst in 45 g concentrirter Salzsäure.

Das Anilin wird in der Salzsäure gelöst, gut gekühlt und dazu nach und nach die kalte Lösung des Natriumnitrits gesetzt. Zu der so erhaltenen, durch ausgeschiedenes Kochsalz etwas getrübbten Flüssigkeit, setzt man dann die kalte salzsaure Lösung des Zinnchlorürs. Die Bildung des salzsauren Phenylhydrazins erfolgt fast augenblicklich und nach ganz kurzer Zeit geseht die Flüssigkeit zu einem weissen Krystallbrei von salzsaurem Phenylhydrazin. Aus dem so gewonnenen Salze, welches alle Eigenschaften des salzsauren Phenylhydrazins zeigt, lässt sich durch Auflösen in Wasser, Versetzen mit Alkali und Ausschütteln mit Aether direct die leicht schmelzbare Base in Krystallen erhalten, welche auch durch den Siedepunkt, 233—234° C. als Phenylhydrazin identificirt wurden.

Zürich, Juli 1883.

**518. Heinrich Goldschmidt und E. J. Constam:
Ueber Pyridinbasen des Steinkohlentheers.**

(Eingegangen am 21. December.)

In Ihrer Abhandlung »Ueber Condensationsprodukte methylirter Chinoline und Pyridine« bemerken E. Jacobsen und C. L. Reimer¹⁾, dass sie aus Steinkohlentheerpicolin durch Behandlung mit Phtalsäureanhydrid und Chlorzink zwei verschiedene Produkte erhalten haben. Gestützt darauf, vermuthen die genannten Forscher im Steinkohlentheer das Vorkommen zweier isomerer Picoline. Diese Bemerkung veranlasst uns zu einer Mittheilung über eine Untersuchung, welche uns

¹⁾ Diese Berichte XVI, 2604.

schon längere Zeit beschäftigt und die zum Zwecke hat, festzustellen, welche von den theoretisch möglichen Picolinen, Lutidinen u. s. f. sich im Steinkohlentheer vorfinden.

Das Rohmaterial für diese Untersuchung bildet ein erhebliches Quantum Theereinigungsschwefelsäure, welches Hr. Fabrikbesitzer Dr. C. Weyl auf dem Lindenhof bei Mannheim Hrn. Prof. V. Meyer bei Anlass seiner Untersuchungen über das Theerbenzol und Thio-phen zu übersenden die Güte hatte und welche sich für unseren Zweck sehr geeignet erwies. Hrn. Prof. Lunge, welcher uns bei Verarbeitung der Rohsäure mehrere Male erlaubte, Räumlichkeiten und Apparate des technischen Laboratoriums der hiesigen polytechnischen Schule zu benutzen, sind wir zu grossem Danke verpflichtet.

Die mit Basen fast gesättigte, theerige Schwefelsäure wurde durch Einleiten von Wasserdampf von beigemengten Kohlenwasserstoffen soweit als möglich befreit, hierauf mit Aetznatron übersättigt und die alkalische Flüssigkeit der Destillation mit Dampf unterworfen. Das Destillat, mit überschüssiger Salzsäure versetzt, schied beim Abdampfen grosse Mengen schmieriger Produkte ab, welche durch Filtration sich nicht entfernen liessen. Es wurde deshalb neuerdings alkalisch gemacht, die Destillation mit Dampf wiederholt und das stark basisch riechende Destillat abermals mit Salzsäure angesäuert und eingeeengt, wobei sich nur geringe Verunreinigungen aussonderten. Nach erfolgter Filtration wurde die vollkommen klare Lösung mit Alkali übersättigt und das abgeschiedene Basengemenge mit festem Aetzkali getrocknet. Wir erhielten auf diese Weise aus 10 L Reinigungssäure ungefähr 1 kg flüchtiger Basen. Dieselben siedeten von 92° bis 200°.

Bei häufig wiederholter Fraktionirung (zuerst von 10 zu 10, dann von 3 zu 3 Graden) erhielten wir wenig unter 100° siedendes Destillat; ungefähr die Hälfte der Gesamtmenge ging zwischen 114 und 117° über (Pyridin), während die höher siedenden Antheile keine constanten Siedepunkte erkennen liessen. Ueber 160° Siedendes fand sich nur in geringer Menge vor.

Die unter 100° siedende Fraktion

bestand grossentheils aus einem bei 92°—93° constant übergehenden Produkte, einer wasserhellen Flüssigkeit vom specifischen Gewicht 1.0219, welche den intensiven Geruch des Pyridins besass. Diese erwies sich als eine Verbindung von Pyridin und Wasser. Auf Zusatz von Aetzkali liess sich daraus Pyridin vom Siedepunkt 114—115° abscheiden, welches, in sein Platindoppelsalz übergeführt, bei der Analyse folgende Zahlen ergab:

	Gefunden	Ber. für $(C_5H_5N, HCl)_2PtCl_4$
Pt	34.19	34.26 pCt.

Als Verbindung von Pyridin mit Wasser dokumentirte sich der Körper auch dadurch, dass man ihn in beliebigen Quantitäten darstellen konnte, indem sorgfältig getrocknetes und rektifizirtes Pyridin mit $\frac{1}{3}$ seines Volumens an Wasser gemengt und destillirt zwei Fraktionen lieferte, von denen die höhere den Siedepunkt des Pyridins besass, während die niedere bei $92-93^{\circ}$ überging. Es lag hier offenbar eine Molekularverbindung von Pyridin mit Wasser vor, entstanden dadurch, dass unsere Basen trotz des Trocknens mit Aetzkali noch geringe Mengen Wasser zurückgehalten hatten. Für eine Molekularverbindung spricht 1) der constante Siedepunkt, 2) das hohe specifische Gewicht, das grösser ist als das eines Gemenges von Pyridin und Wasser. Dampfdichte und Stickstoffbestimmung ergeben die Formel $C_5H_5N + 3H_2O$.

	Gefunden		Ber. für $C_5H_5N + 3H_2O$
N	9.94		10.53 pCt.
	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	für $\frac{1}{4}[C_5H_5N + 3H_2O]$
Dampfdichte	1.19	1.16	1.15 pCt.

Die sub I. angeführte Dichte war mittelst des Luftverdrängungsverfahrens bestimmt; die sub II. gegebene mittelst des Quecksilberverdrängungsverfahrens.

Nach Church und Owen¹⁾ soll unter den Destillationsprodukten des Torfes eine Base Cespitin, $C_5H_{13}N$, vom Siedepunkt 95° vorkommen. Fritzsche²⁾ glaubt, das Auftreten der gleichen Verbindung in rohem Steinkohlentheertoluol beobachtet zu haben. Da wir nun ausser der soeben beschriebenen Molekularverbindung keinerlei Produkte von so niedrigem Siedepunkte unter den Steinkohlentheerbasen entdecken konnten, sind wir der Meinung, dass die von Fritzsche für Cespitin gehaltene Verbindung identisch sei mit dem Körper $C_5H_5N + 3H_2O$.

Fraktion $114^{\circ}-117^{\circ}$.

Obleich sich diese Fraktion schon durch ihren Siedepunkt als Pyridin zu erkennen gab, haben wir zur grösseren Sicherheit einen Theil davon der Behandlung mit Permanganat unterworfen und hierbei eine bei 115° siedende Flüssigkeit erhalten. Das daraus dargestellte Platindoppelsalz gab bei der Analyse Zahlen, wie sie dem Pyridinchloroplatinat zukommen.

	Gefunden	Ber. für $(C_5H_5NH, Cl)_2PtCl_4$
Pt	34.23	34.26 pCt.

¹⁾ Phil. Mag. [4] XX, 110.

²⁾ Jahresber. 1868, 402.

Untersuchung der Fraktion 130—140°.

Da die böher als 117° siedenden Partien sich durch Fraktionirung innerhalb enger Grenzen nicht trennen liessen, vereinigten wir die zwischen 130° und 140° siedenden Antheile um, nach dem Vorgange von Weidel, durch Oxydation derselben mit übermangansaurem Kalium Aufschluss über die darin allfällig vorhandenen Picoline zu erhalten. Wir bemerken, dass bei der geringen Menge, die wir von dieser Fraktion erhielten, es uns, trotz wiederholter Rectificirung, nicht gelang, dieselbe frei vom Lutidin darzustellen, wie dies die Analyse des Platindoppelsalzes ergab:

Gefunden	Berechnet	
	für Picolinsalz	für Lutidinsalz
Pt 32.21	32.65	31.18 pCt.

Bei der Oxydation, welche mit 25 g Substanz ausgeführt wurde, hielten wir uns streng an die detailirte Vorschrift, die Weidel in seiner grossen Arbeit über den animalischen Theer gegeben hat. Die dabei entstandenen Kalisalze lösten wir (immer nach den Angaben Weidel's verfahrens) in wenig Wasser, und versetzten die auf 70° erwärmte Flüssigkeit mit einer concentrirten Lösung von Kupferacetat. Das reichlich ausgeschiedene Kupfersalz, bestehend aus prächtig violetten Krystallaggregaten, wurde mehrmals aus heissem Wasser umkrystallisirt und durch Schwefelwasserstoff zerlegt. Aus der vom Schwefelkupfer getrennten, etwas gelblich gefärbten Flüssigkeit wurde nach dem Entfärben mit Thierkohle durch Einengen der Lösung eine in farblosen Nadeln krystallisirende Säure erhalten, welche sich durch den Schmelzpunkt 137° als Picolinsäure zu erkennen gab. Die Analyse zeigte den richtigen Stickstoffgehalt.

Gefunden	Ber. für $C_5H_4NCO_3H$
N 11.32	11.38 pCt.

Schon die Nachweisung der Picolinsäure unter den Produkten der Oxydation spricht dafür, dass im Steinkohlentheer sich α -Picolin (Orthomethylpyridin) vorfinde. Ein zweiter Beweis dafür folgt weiter unten.

Behufs weiterer Untersuchung der Oxydationsprodukte wurde das Filtrat vom picolinsauren Kupfer eingeengt, mit Essigsäure versetzt und in der Siedhitze Kupferacetatlösung eingetragen. Es fiel ein blau-grünes Salz, das mehrmals mit Wasser ausgekocht, alsdann mit Schwefelwasserstoff zerlegt wurde. Die vom Schwefelkupfer abfiltrirte, farblose Lösung schied beim Concentriren bald weisse Krusten aus. Die so entstandene Säure war in kaltem Wasser schwer, in heissem leichter löslich. Kochender Alkohol nahm nur sehr wenig davon auf.

Der Schmelzpunkt lag bei 310°. Die Stickstoffbestimmung bewies das Vorliegen einer Pyridinmonocarbonsäure.

	Gefunden	Ber. für $C_5H_4NCO_2H$
N	11.16	11.38 pCt.

Diese Pyridincarbonsäure konnte nach ihren oben angegebenen Eigenschaften nur als Isonicotinsäure (γ -Pyridincarbonsäure) angesprochen werden. Ihre Entstehung verdankt dieselbe entweder dem Vorhandensein des bisher noch nicht beschriebenen γ -Picolins oder aber eines Lutidins. (Schon oben wurde erwähnt, dass die Fraktion nicht lutidinfrei erhalten werden konnte.) Bekanntlich haben Weidel und Herzig¹⁾ bei der Oxydation der Lutidine des Knochentheers Isonicotinsäure erhalten. Ferner hat Ladenburg²⁾ kürzlich ein Aethylpyridin von verhältnissmässig niederem Siedepunkte, 152°, beschrieben.

Von den beiden bei der Oxydation gebildeten Säuren war Picolinsäure in weitaus überwiegender Menge entstanden.

Um uns zunächst völlige Sicherheit über das Vorhandensein von α -Picolin zu verschaffen, welches durch das reichliche Auftreten von Picolinsäure bei der Oxydation sehr wahrscheinlich gemacht war, haben wir 10 g des Basengemenges in Salzsäure gelöst und mit Platinchlorid versetzt der fraktionirten Krystallisation unterworfen. Obzwar dieser Theil der Untersuchung noch nicht abgeschlossen ist, hat derselbe bereits das Vorkommen von α -Picolin ausser Zweifel gesetzt. Die zweite Krystallisation erwies sich bei der Analyse als ganz lutidinfrei.

	Gefunden	Ber. für $(C_6H_7NHCl)_2PtCl_4$
Pt	32.58	32.65 pCt.

Hr. Severin Wleügel in München hatte die grosse Freundlichkeit, ihm zugesandte, gut ausgebildete Krystalle dieser Partie krystallographisch zu untersuchen, und fand dieselben identisch mit dem von Ditscheiner³⁾ beschriebenen Chloroplatinat des α -Picolins.

Dieses Resultat, zusammengehalten mit dem Ergebniss der Oxydation, beweist, dass das Orthomethylpyridin den Hauptbestandtheil des Steinkohlentheerpicolins ausmacht. Das reichliche Auftreten desselben haben wir ausserdem bei einem Versuche beobachtet, den wir unternommen hatten, um zu erfahren, ob nicht vielleicht noch ein Methylpyridin im Steinkohlentheer vorhanden sei, dessen Siedepunkt unter dem des α -Picolins liegt. Zu diesem Zwecke haben wir 50 g der zwischen 124° und 130° siedenden Fraktionen mit Kaliumperman-

¹⁾ Wiener Akad. Ber. 1880, p. 848.

²⁾ Diese Berichte XVI, p. 2059.

³⁾ Wiener Akad. Ber. 1879, p. 865 ff.

ganat oxydirt; hierbei aber, neben unangegriffenem Pyridin, ausschliesslich und in grosser Menge Picolinsäure, das Oxydationsprodukt des α -Picolins erhalten.

Ueber die weiteren Bestandtheile der Fraktion 130—140° hoffen wir bald berichten zu können.

Zürich, Laboratorium des Prof. Victor Meyer.

519. E. Nägeli: Zur Kenntniss der Hydroxylaminreaktionen.

(Eingegangen am 21. December.)

In einer ersten Mittheilung¹⁾ habe ich die Einwirkung von Hydroxylamin auf verschiedene Ketone beschrieben, u. a. auch diejenige auf Campher. Das dabei gebildete Camphoroxim von der Formel $C_{10}H_{16}N---OH$ besitzt die allgemeinen Eigenschaften der Acetoxime, ist aber, wie durch seine ausserordentliche Krystallisationsfähigkeit, so auch durch besondere Beständigkeit ausgezeichnet; denn selbst concentrirte Säuren vermögen es nicht zu zersetzen. Um diese interessante Verbindung besser zu charakterisiren, stellte ich einige ihrer Derivate in etwas grösserer Menge dar und untersuchte dieselben.

Derivate des Camphoroxims.

Salzsaures Salz, $C_{10}H_{16}N---OH.HCl$.

Camphoroxim wurde in wasserfreiem Aether gelöst und trockenes Salzsäuregas eingeleitet, worauf sogleich ein dicker, voluminöser Niederschlag entstand. Ich leitete nur so lange Gas ein, bis eben ein dicker Niederschlag entstanden war und filtrirte denselben an der Pumpe ab. Zu dem Filtrat leitete ich nochmals kurze Zeit Salzsäuregas und vereinigte den noch entstandenen Niederschlag mit dem beim ersten Einleiten erhaltenen. Derselbe wurde mit Aether gut ausgewaschen und nach eintägigem Stehen im Exsiccator über Schwefelsäure analysirt.

Berechnet für $C_{10}H_{16}N---OH.HCl$	Gefunden
Cl 17.44	17.22 pCt.

Das salzsaure Camphoroxim bildet ein weisses, voluminöses Pulver, welches in Wasser wenig löslich, dagegen leicht löslich in Weingeist und Säuren ist.

¹⁾ Diese Berichte XVI, 494.